## **EXHIBIT 1**

## Cu-4%Ti合金の時効と圧延加工後の焼鈍挙動

Ageing of a Cu-4% Ti Alloy and Annealing Behavior after Cold-Rolling

Agoing of a Cu-3.87 wt% Ti alloy and annealing behavior after cold-rolling, were studied by hardness measurement, optical and transmission electron microscopy. The results are summarized as follows:

- (1) In early stage of ageing, a modulated structure was observed and it grew larger with ageing time. The formation and growth of the modulated structure caused remarkable increase of hardness. In later stage, discontinuous precipitates at grain boundaries grew into the grain with depletion of the modulated structure. Development of the discontinuous precipitates mainly caused over-age softening of this alloy.
- (2) On the specimens cold-rolled after solution-treatment, age-hardening accelerated and maximum hardness during ageing increased with cold-rolling.
- (3) Hardness of the various aged specimens showed a similar change during annualing after a fixed cold-rolling; it increased in early time of annualing and then decreased. The increment of hardness became larger and softening rate became faster with cold-rolling.
- (4) The aged and then cold-rolled specimens showed considerably higher value of hardness in early stage of annealing and slightly lower value in later stage than the solution-treated and then cold-rolled specimens on the same degree of cold-rolling.
- (5) Discontinuous precipitates or new subgrains preferentially nucleated at old grain boundaries and at sharp deformation bands during annealing of the specimens cold-rolled after solution treatment or ageing.

Softening of those specimens are due to both the formation and growth of the discontinuous precipitates and proceeding recrystallization.

#### 1. 緒 言

約4%の Ti を含む Cu-Ti 合金は加工後時効処理 を施されて、パネ材用の高力銅合金として用いられる が、熱処理と加工処理を適当に組合すてとによって、 さらに強度の改善が期待される。

一方、 Cu-Ti 合金の時効に関してはこれまでに多くの研究報告(ロマロ)がなされているが、その時効硬化

\* 現在: 住友化学工業(株)

と時効組織の対応性については 明らかに されて い な

そこで、著者らはまず Cu-4%Ti 合金の時効に伴なう硬度変化を測定し、組織変化を光学および透過電子顕微鏡法によって観察し、時効硬化と時効組織の関係を検討した。

つぎに、本合金の時効硬化に対する時効前に施され た冷間圧延加工の影響を調べた。

## BEST AVAILABLE COPY

また、本合金を適当に時効硬化させた後、冷間圧延加工を施すと強度が著しく上昇することを知り、加工後の焼強による軟化挙動がいかになるかを上記手段で検討した。それらの結果について述べる。

#### 2. 実験方法

電解鋼 (99.95%) とスポンジチタン(99.5%) を原料として高周波真空溶解炉中で、高純度アルミナ坩堝を用い Cu-4 wt % Ti 合金を溶製し、鋳塊とした。

つぎに錚塊をアルゴンガス気流中で 900°C-5 hr 均 質化焼鈍した後、熱間銀造を経て硬度測定用試験片お よび光学顕敏鏡観察用試験片は 1 mm厚、透過電子顕微 鏡観察用試験片は 0.3 mm 厚の板材に冷間圧延した。そ の後所定の熱処理を施した。

1 m 厚板材試料の化学分析の結果、 Cu 合 有 量 は 96.09 wt %、Ti 含有量は3.87 wt %であった。

溶体化処理は試料を水深芽囲気中で900℃-90min加熱後氷水中へ焼入れして行った。

短時間の時効処理は試料を純銅箔でつつみ、シリコン油浴中あるいは KNO。塩浴中で所定時間加熱した後 氷水中へ投入と同時に 管が 破砕するようにして 行っ **?:**。

時効温度は300°C、450°C および 600°C であった。 硬度測定は所定の熱処理を施した各試験片を電解研 磨した後微少硬度計を用い、500gr あるいは 200gr 荷 重で測定した測定点10ケの平均値を採用した。

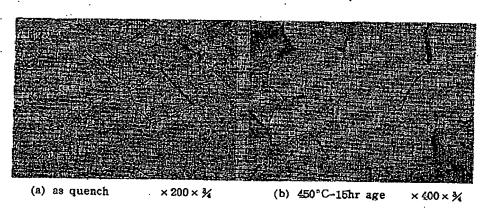
光学顕微鏡組織の観察には硬度測定済試験片を用いた。腐食液には重クロム酸カリ: 2gr, 飽和食塩水: 8cc, 硫酸: 8cc, フッ化水素水: 5cc, 水: 95cc からなる混合水溶液を使用した。

透過電子顕微鏡観察には所定の熱処理を 施した 0.3 mpの 試験片をナイタール液 (70 名メチルアルコール、30%硝酸)を用いて約 -40°C で電解研磨し溶膜として100kV 加速電圧で観察した。

#### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 時効組織と硬化

Photo.1は450°C時効に伴う光学顕微鏡組織の変化を示し、(a)は溶体化焼入れした 試 料の 組織である。(b)は 450°C-15hr 時効試料の組織であり、一部の結晶粒界に沿って 粒 界 反応型 の析出物がみられる。(c)は450°C-72hr 時効試料の組織である。粒





(c) 450°C-72hr age

×400×3/

(d) 450°C-336hr age

× 400 × 3/4

Photo. 1 Change in optical microstructure during ageing at 450°C. Precipitates nucreate at grain boundaries and grow into the grains with ageing time.

界折出物が顕著にみられ、粒界から粒内に向って成長 している。(d) は450°C-336hr 時効試料の組織であ り、ほぼ全域が析出物によって覆われている。

つぎに、透過電子顕微鏡法によって組織変化の細部 を観察した結果について述べる。

Photo. 2 は 450°C-18min 時効試料の組織である。 結晶粒界に沿って約0.1~1μに成長した小さな層状の 不連続析出物がみられ、粒内には一面に倒細な組織が みられる。

Photo.3は600°C-3hr 時効試料の組織であるが、 大きく成長した層状の不連続折出物が各結晶粒毎にそ の成長方向を異にして観察される。

600°C時効の場合、3 min 時効試料のでく一部の結晶粒界に沿って約0.2 μ に成長した層状の不連続析出物が認められ、54min 時効試料では約90%の領域を大きく成長した不連続析出物が覆った。

300°C時効の場合は2,200hr 時効試料においてはじ



Photo 2 Transmission electron micrograph of the specimen aged at 450°C for 18 min.

Small lameller discontinuous precipitates along the grain boundaries and intra-crystalline fine structure.



Photo. 3 Transmission electron micrograph of the specimen aged at 600°C for 3 hr. Large discontinuous precipitates grown on the (111) matrix plane.



(a) as-quench



(b) 300°C-1318 hr age



(c) 450°C-3 hr age



(d) 600°C-6 min age.

Photo. 4 Transmission electron micrographs of as-quench specimen and various aged specimens indicated above.

(a) shows some bending contours, but not any characteristic structure. (b), (c) and (d) show a characteristic "modulated structure" respectively. In (c), the traces are parallel to (001)<sub>M</sub> and (110)<sub>M</sub> and in (d), the traces are parallel to (001)<sub>M</sub> and (010)<sub>M</sub>. It is shown that higher ageing temperature or longer ageing time give larger modulated structure.

めて、Cく一部の結晶粒界に沿って 0.1μ 以下の小さな不連続析出物を観察した。

これらの層状の折出物については 他の 研 究 者(\*\*\*) によって、約500° C 以下の比較的低い温度での 時効で粒界から発生し、粒内に向って成長すること、地質の(111) 面に平たく板状に不連続的に折出すること、僅かに変形した 稠密 六方 格子構造をもつこと、Cu, Tl 組成をもつことなどが報告されている。

Photo. 4 の (a) は溶体化焼入れ試料の透過電子顕 徴焼組織であり、bending contour はみられるが、析 出物らしきものあるいは先述の微細組織は認められない。 (b), (c) および (d) はそれぞれ、300°C-1,318hr、450°C-3 hr および600°C-6 min 時効試 料の透過電子顕微鏡組織であり、いずれも粒内一面に みられる微細組織を示す。

この微細組織は450°C時効の場合、初期の1min 時効ですでに認められ、Photo.2 および Photo.4からも分るように時効時間とともに大きく成長し、時効温度が高いほど短時間で大きく成長している。

この微細組織については、G. Nesterenk ら<sup>(G)(T)</sup> が Cu-4.5%Ti 合金について時効初期の試料の X 線解析を行ない、Debye-Scherrer 写真の matrix 線の両脇に付随した "Side band"を 認め、Ti 原子濃度が高い領域と低い領域とが交互に周期的に分布するいわゆる変調構造 (modulated structure) に 因るものであろうと報告している。また、斉藤ら<sup>(12)</sup> は Cu-4% Ti 合金、K. Sato<sup>(13)</sup> は Cu-0.6~2.98% Ti 合金について、それぞれ選過電子顕微鏡法によって、同様の微細 組織を観察し、変調構造によるものと報告している。

Fig. 1 は300°C、450°Cおよび600°Cでの等温時効 に伴う硬度変化を示す。実線は 500gr 荷重を用いて試 料面全域から任意に選んだ測定点10ケの平均硬度値を

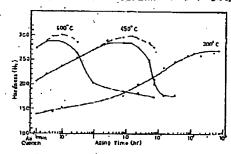


Fig. 1 Change in hardness during ageing at 300°C, 450°C and 600°C.

Solid circles show average values measured from all over the specimen with 500gr load. Opencircles, average values from the modulated area of the specimen with 200gr load.

示し、点線は 200gr 荷重を用いて変調構造の領域から 任意に選んだ測定点10ケの平均便度値の変化を示す。

溶体化焼入れ試料の平均硬度値は120Hvであった。 試料面全域の平均硬度値は実線で示されたごとく、 いずれの時効温度についても、はじめの1min間に急 激に上昇した後徐々に上昇して一つのプラトーに達す る。その後450°Cおよび600°C時効では急激に減少す る。ブラトーに達するまでの時間は時効温度が高いほど短いが、プラトーの値には温度による差はほとんど ない。一方、変調構造領域の平均硬度値の変化は点線 のごとく、なだらかなピークを描き、その硬度値は試 料面全域の平均硬度値より高く、過時効軟化が遅れ る。

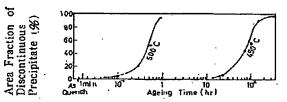


Fig. 2 Change in amount of the discontinuous precipitates with ageing time.

Fig. 2 は450°Cおよび600°C時効中に現われた不連続折出物の占める面積割合を光学顕微鏡観察の結果から求め、時効時間に対してブロットしたものである。Fig. 1 の実線で示された試料面全域の平均硬度値の変化と比較すると、600°Cおよび450°C時効のいずれの場合も約2 %の不連続析出物が認められる時期から硬度の上昇がみられなくなり、不連続析出物の面積割合が約4 %にも達すると、硬度の減少がはじまり、面積割合の顕著な増加に対して硬度の急激な減少が対応している。面積割合が約80%に達し、その後の増加が緩慢になると硬度の減少もごくゆるやかに進行している。

以上のごとく、時効に伴う組織観察の結果と硬度測定の結果から、本合金の時効初期にみられる硬化は変調構造の形成と成長に起因し、過時効軟化は主として粒界において形成された不連続折出物が粒内に成長することに因る。

#### 8.2 時効におよぼす圧延加工の影響

時効前の圧延加工が本合金の時効硬化に与える影響 を検討した。

上述のひとく、300°C、450°Cおよび600°Cのいずれの時効温度についてもその時効温程に本質的な違いはみられなかったので圧延加工後の時効処理は450°Cで行った。すなわち、溶体化処理後15、30、60および

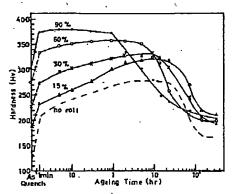


Fig. 3 Change in hardness during ageing at 450°C of the solution treated and variously cold-rolled specimens.

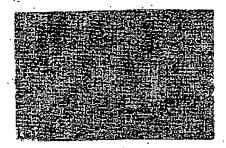
90%の冷間圧延加工を施した後、450°Cで時効したと きの硬度変化の測定、光学および透過電子顕微鏡組織 の観察を行った。

Fig. 3 は圧延加工後の450°C時効に伴う硬度変化を示す。比較のため、圧延加工を施さずに450°Cで時効したときの硬度変化を点線で示した。

溶体化処理後の平均硬度値は120Hvで15、30、60および90%圧延後の平均硬度値はそれぞれ、189、226、278および304Hvであった。圧延加工を施した試料の時効に伴う硬度変化は加工度が高いほどなだらかなピークを描き、時効硬化が促進されており、ピークに達するまでの時間は短くなる。また、ピーク値も高い。しかし、時効による硬度上昇分は圧延加工を施さない試料で最も大きく、加工度が高い試料ほど小さくなっている。これは時効析出による硬化過程と、後述のでよく回復、再結晶の進行による軟化過程および不連続折出物の形成と成長による軟化過程が重なっているためであり、二者による軟化が加工度が高いほど大きいことによるものと考えられる。

時効後期の急波な軟化は加工度が高いほど早くから 進行している。336hr 時効ではいずれも軟化をほぼ完 了し、それらの硬度値は加工度によって大差はなく、 いずれも加工を施していない試料のそれより高い。

Photo. 5 は溶体化 処理後 60% の 圧延加工を施した 後、450°C で時効したときの光学顕微鏡組織の変化を示す。観察面は圧延方向に平行で圧延面に垂直な断面 である。(a)は圧延加工のままの組織であり、細長く伸びた繊維構造と鋭い変形模様がみられる。(b)は 24hr 時効し、硬度値がピーク値の 約50%に降下した試料の組織である。旧結晶粒界や粒内の鋭い変形帯 近傍がいく分太くみえる。 透過電子顕微鏡で観察すると、こうした領域には不連続折出物と微細な亜結晶粒





× 300 × 34

Photo. 5 (a): Optical micrograph of the specimen solution-treated and cold rolled 60%, shows sharp deformation figures.

(b): Optical micrograph of the specimen aged at 450°C for 24 hr after the treatment indicated in (a), shows increased width of some old grain boundaries or sharp deformation bands, and other smooth area.

あるいは再結晶粒が多数存在する。そして、他の領域は加工直後に比し、なだらかになっている。時刻時間とともに、不連続折出物および亜結晶粒あるいは再結晶粒からなる領域が広がり、450°Cで167時間時効試料ではほとんど全域が不連続折出物および亜結晶粒あるいは再結晶粒によって占められている。

光学顕微鏡観察では時効初期の硬度が上昇する段階での組織変化をつかめなかったので、透過電子顕微鏡法で観察すると、Photo. 8(a)(b)および(c)に示すごとく、dark band、変調構造、復細な再結晶粒(あるいは亜結晶粒)、不連続析出物などがみられた。

Photo.6の(a)は溶体化処理後60%の圧延加工を施したままの透過電子顕微鏡組織である。帯状の黒いコントラストすなわちdark bandが多数みられる。これらの部分は他に比し、変形度が局部的に高くなっているものと考える。

Photo.6の(b) および(c) は溶体化処理後60% の圧延加工を施した後、450°Cで54min 時効した試料、すなわち硬度曲線のピーク値に対応する試料の途



(a) as roll (60%)



450°C-54 min age

(d) 450°C-167 hr age

Photo. 6 Change in transmission electron microstructure during agoing at 450 °C of the specimen solution-treated and cold-rolled 60%.

- (a) : many dark bands.
- (b): discontinuous precipitates and small new subgrains in the vicinity of the dark bands.
- (c): discontinuous precipitates nucleated within the grain.
- (d): large discontinuous precipitates and small new subgrains in the long aged specimen.

過電子顕微鏡組織である。いずれも微細な変調構造の 地に局所的な鋭い変形によると思われるdark band が みられ、(b) では dark band の近傍に微細な亜結晶 粒および不連続析出物がみられる。また、(c) は不 連続折出物が結晶粒界以外のこうした dark band 近 傍でも核生成することを示す。

Photo.6の(d)は溶体化処理後60%の圧延加工を施した後、450°Cで167hr時効した試料、したがって硬度曲線ではほぼ軟化の完了を示す試料の透過電子顕微鏡組織である。この試料では写真にもみるごとく、約2~15μに成長した不連続折出物を含む領域が約70%を占め、残り約30%の領域を粒径約0.5~1μの微細な多数の亜結品粒あるいは再結晶粒が覆っている。そして、これら微細な亜結品粒あるいは再結晶粒の占める領域の硬度が不連続折出物の占める領域の硬度が不連続折出物の占める領域のぞれより高いため、Fig.3において、圧延加工後時効した試料のほぼ軟化を完了した時点での硬度が加工を施さずに時効した試料のそれより高い値を示したものと考える。

#### 3.3 時効後加工した試料の焼鈍挙動

Fig. 4 は本令金を450°Cで18min、3 hrおよび15hr時効することによってそれぞれ wave-lengthの異なる変調構造をもつ試料を作成し、それらに60%あるいは90%の冷間圧延加工を施した後450°Cで種々な時間焼鈍したときの硬度変化を示す。また、比較のため、溶体化処理後60%あるいは90%の圧延加工を施した試料を450°Cで焼鈍したときの硬度変化を破線で示してある。

450°C-18min、3 hr および15hr 時効後、90%の圧延加工を施した試料の平均硬度値はそれぞれ368、375 および375Hマであり、いずれも溶休化処理後直ちに90%の圧延加工を施した試料の値 294 に比し、はるかに高い値を示す。

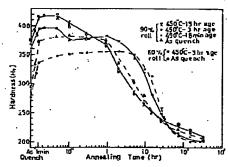


Fig. 4 Change in hardness during annealing at 450°C of the specimens aged for verious time at 450°C and cold-rolled 60 or 90%

時効後90%の圧延加工を施した各試料の焼鈍中の硬度変化は加工前の時効時間すなわち変調構造のwavelengthの長さによってほとんど異ならず、3種の試料についてほぼ一つの曲線上にのる。すなわち、初めの1min 焼鈍によって便度は30~40 Hv 上昇し、3 minまではほとんど変らず、その後は約54min に屈曲点をもつ2段階の軟化を示す。そして、約54min 焼鈍によって焼鈍前の硬度値とほぼ同じ値に減少している。裕体化処理後90%圧延し、同じ温度で焼鈍した試料の硬度変化と比べると焼鈍初期の54min間では前者の硬度値がかなり高く、その後は後者よりわずかに低い値を示す。

450°Cで3hr 時効後60% 圧延加工を施した後焼鮑した試料の便度変化については、焼鮑初期の1minで硬度は約35 Hv 上昇した後3min まではほとんど変らず、6min までに約20Hv減少する。その後約54minまではわずかに上昇した後急激に減少する。溶体処理後60%の圧延加工を施し、焼鮑した試料の硬度変化と比べると約5hr 焼鮑 までは前者の硬度値がかなり高く、その後は後者よりわずかに低い値を示す。

つぎに、時効後圧延加工した試料の焼鈍券動に対する加工度の影響を調べるために、450°C-3 hr 時効試料に15、30、60および90%の圧延加工を施し、その後450°Cで焼鈍した場合の硬度変化を測定した。Fig.5はその結果を示す。

いずれの加工度についても、焼鈍初期に硬度上昇がみられ、加工度が高いほど大きい硬度上昇を示す。90 %圧延試料では先述のごとく、2 段階の軟化が連続して進行し、60、30 および15%圧延試料ではいずれも第1 段目の軟化と第2 段目の軟化の間にわずかな硬度上昇がみられる。また、加工度が高いほど軟化が早く進行する。

時効後圧延加工を施した後、450°Cで焼鈍した場合

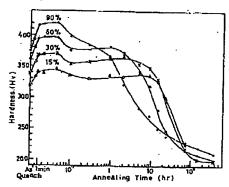


Fig. 5 Change in hardness during annealing at 450°C of the specimen aged at 450°C for 3 hr and variously cold-rolled.







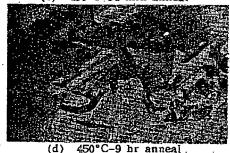


Photo. 7 Change in transmission electron microstructure during annealing at 450°C of the specimen aged at 450°C for 3hr and then cold-rolled 60%.

- (a): many dark bands and microtwins.
- (b): small cell structure in the vicinity of the dark bands.
- (c): more clear cell structure in the specimen aged more longtime.
- (d): large discontinuous precipitates nucleated in the matrix of the modulated structure and small new subgrain.

の透過電子顕微鏡組織の変化をたとえば450°Cで3hr 時効後、60%圧延した後、450°Cで種々の時間焼鈍し た試料を例にとって示すとPhoto.7のごとくである。

(a) は圧延のままの組織であり、板状に無くみえる dark bandの他に細かい双品が多数みられる。 (b) は450°Cで6min 焼鈍した試料の組織である。圧延直 後にみられた鋭い変形模様は少くなり、小さなcell状 の組織が所々にみられ、加工状態の回復が進んでいる ことが分る。 (c) は450°Cで54min 焼鈍した試料の 組織であり、変調構造の地に cell 模様が (b) の組織 に比しより明瞭に観察される。また、この試料の他の 領域の一部では小さな再結晶粒(あるいは亜結晶粒) がみられた。したがって組織的には回復の過程から再 結晶の過程へ進行しつつあることを示す。一方、硬度 は Fig. 5 にみるごとく、第2段目の軟化の直前にあ り、第1段目の軟化時よりやや上昇している。とれら のことから第1段目と第2段目の軟化の間では回復あ るいは再結晶過程による軟化を相殺して、なお余りあ る硬度上昇をもたらすような硬化過程が進行している ものと考えねばならない。 (d)は450°Cで9hr 焼鈍 した試料の組織であり、大きく成長した不連続折出物 と比較的細かい再結晶粒 (あるいは亜結晶粒) が多数 みられる。この試料の光学顕像鏡観察によると約40% の領域が不連続折出物あるいは再結晶粒で覆われてい る。Fig.5の硬度曲線をみるとこの試料の硬度は第2 段目の軟化の中ほどに位置している。これらのことか ら第2段目の軟化は不連続析出物の成長と再結晶の進 行に因るものと考える。

#### 4. 総 括

- 1. 時効初期の硬化は粒内における変調構造の形成と 成長に起因し、時効後期の軟化は主として、結晶粒 界に生成した不連続析出物の成長に因る。
- 2. 時効前に圧延加工を施した場合、加工度が大きい ほど時効初期の硬化が促進され、到遠最高硬度も上 昇する。

- 3. 変調構造の wave-Length が異なる種々の 時効 試料に一定の圧延加工を施した後焼鈍したとき、各試料の硬度変化にはほとんど差異がなく、いずれも焼鈍初期にいったん硬化した後、2段階に軟化する。加工度が大きいほど、硬化度は大きく、各軟化の進行は速くなる。
  - 4. 時効後圧延加工を施した試料の焼鈍中の 硬 度 値 は、浴体化処理後同一圧延加工を施した試料のそれ に比し、焼鈍初期ではかなり高く、後期ではわずか に低い。
  - 5. 溶体化処理後あるいは時効処理後圧延加工した試料の焼飽組織の観察によれば、不連続析出物および新しい亜結晶粒は、旧結晶粒界や粒内のdark bands 近傍で優先的に形成し、成長する。圧延加工後の軟化は不連続析出物の成長および再結晶の進行に因る。

#### 参 考 文 献

- (1) D.Turnbull and H. N. Treaftis: Acta Met.,8 (1955), 43.
- (2) T. Doi: Acta Met., 7 (1959), 29,
- (3) 土井: 日本金属学会誌, 23 (1959), 347.
- (4) 土井:日本金属学会誌, 23 (1959), 351.
- (5) G. T. Murray: Trans. AIME, 28 (1960), 1059.
- (6) E. G. Nesterenko and K. V. Chuistov: Fiz. metal. metalloved., 9 (1960), No. 1, 120.
- (7) E. G. Nesterenko and K. V. Chuistov: Fiz. metal. metalloved., 9 (1960), No. 1, 140.
- (8) U. Zwicker: 2. Metallkunde, 53(1962), 707.
- (9) 佐藤, 上井:日本金属学会誌, 89 (1965), 48.
- (10) 佐藤:日本金属学会誌, 39 (1965), 492.
- (11) K. Sato: Trans. J. I. M., 7 (1966), 267.
- (12) **斎藤**, 飯田, 渡辺:日本金属学会誌, 3 (1967), 641.
- (13) N. J. Karlson: J. Inst. Metals, 79 (1951), 391.
- (14) H. Suzuki : Sci. Rep. RITU, A, 4 (1952), 455.
- (15) 橋口:日本金属学会誌, 19 (1955), 103.

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

#### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

### IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

□ OTHER: \_\_\_\_

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.